

14.10.2004

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 Date of Application: 2003年10月 7日

REC'D 02 DEC 2004

出願番号 Application Number: 特願2003-348491

WIPO PCT

[ST. 10/C]: [JP2003-348491]

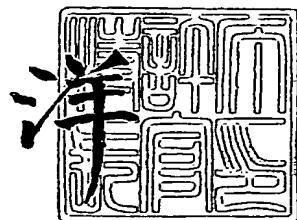
出願人 Applicant(s): 財団法人大阪産業振興機構

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2004年11月18日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小川



【書類名】 特許願
【整理番号】 191083
【提出日】 平成15年10月 7日
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 C09K 11/00
C09K 11/77

【発明者】
【住所又は居所】 大阪府箕面市船場東1-15-5-804
【氏名】 萬関 一広

【発明者】
【住所又は居所】 大阪府豊中市柴原町3-2-22-102
【氏名】 長谷川 靖哉

【発明者】
【住所又は居所】 兵庫県川西市鶯台2丁目10-13
【氏名】 柳田 祥三

【特許出願人】
【識別番号】 801000061
【住所又は居所】 大阪府大阪市中央区本町橋2番5号 マイドームおおさか内
【氏名又は名称】 財団法人大阪産業振興機構

【代理人】
【識別番号】 100081422
【弁理士】
【氏名又は名称】 田中 光雄
【電話番号】 06-6949-1261
【ファクシミリ番号】 06-6949-0361

【選任した代理人】
【識別番号】 100106231
【弁理士】
【氏名又は名称】 矢野 正樹
【電話番号】 06-6949-1261
【ファクシミリ番号】 06-6949-0361

【手数料の表示】
【予納台帳番号】 204804
【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】
【物件名】 特許請求の範囲 1
【物件名】 明細書 1
【物件名】 図面 1
【物件名】 要約書 1
【包括委任状番号】 0118099

【書類名】特許請求の範囲

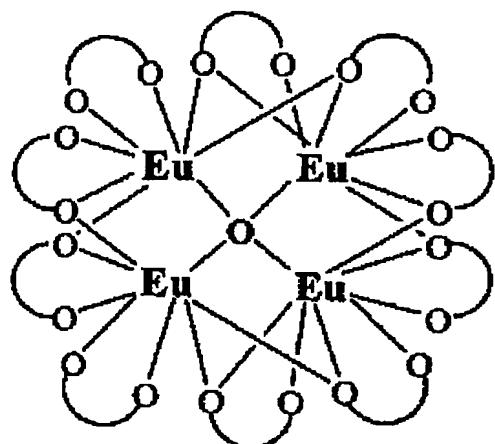
【請求項1】

振動エネルギー失活抑制機能および／または光増感機能を有する分子の1種以上を希土類イオンに配位させてなる希土類錯体を含む蛍光体。

【請求項2】

構造式：

【化1】



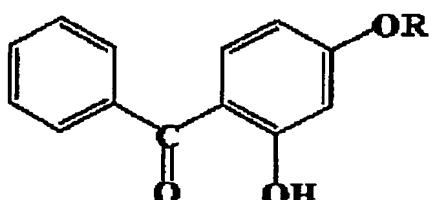
〔式中、

【化2】



は式：

【化3】



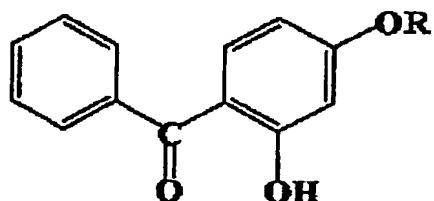
〔式中、Rは炭素数8～12のアルキル基を表わす〕
で表わされる配位子である]

で表わされるEu錯体。

【請求項3】

式：

【化4】



〔式中、Rは炭素数8～12のアルキル基を表わす〕

で表わされる配位子(L)を有する分子式Eu4(L)100で示されるEu錯体。

【請求項4】

Rがオクチルであって、以下の性質を有する請求項3記載のEu錯体。

元素分析 C₂₁₀H₂₅₀O₃₁Eu₄として 理論値 C, 65.04; H, 6.50; Eu, 15.67 実測値 C, 64.90; H, 6.39; Eu, 15.41

IR (KBr, cm⁻¹) : (ν CH) 2922, (ν C=C) 1596, (ν Ph-O) 1243

¹H-NMR(CDCl₃) : δ 7.6-7.2(3H, m), δ 6.5-6.4(5H, d), δ 4.0(2H, t), δ 1.8(2H, m), δ 0.9(2H, t)

FAB MS : m/z 3552.1 [Eu₄(L⁻)₁₀O²⁻]⁺

【請求項5】

Rがドデシルであって、以下の性質を有する請求項3記載のEu錯体。

元素分析 C₂₁₄H₂₅₈O₃₁Eu₄として 理論値 C, 67.49%; H, 7.25%; Eu, 13.65% 実測値 C, 67.50%; H, 7.45%; Eu, 13.49%

IR (KBr, cm⁻¹) : (ν CH) 2924, (ν C=C) 1608, (ν Ph-O) 1247

¹H-NMR(CDCl₃) : δ 7.6-7.3(3H, m), δ 6.5-6.4(5H, d), δ 4.0(2H, t), δ 1.8(2H, m), δ 0.9(2H, t)

FAB MS: m/z 4055.9 [Eu₄(L⁻)₁₀O²⁻]⁺

【請求項6】

希土類錯体が請求項2～5いずれか1記載のEu錯体である310℃まで発光強度が安定化された請求項1記載の蛍光体。

【書類名】明細書

【発明の名称】熱耐久性を有する希土類錯体

【技術分野】

【0001】

本発明は、耐熱性に優れた、高い発光強度を有する希土類蛍光体に関する。

【背景技術】

【0002】

蛍光体はその発する蛍光を利用する種々の用途に用いられており、目的に応じて、例えば、塗料やインクに配合されている。

例えば、特許文献1および特許文献2には、水性インク組成物に配合される蛍光色素が開示され、そこでは希土類元素と配位子からなる色素が記載されており、配位子としてはテノイルトリフルオロアセトン、ナフトイルトリフルオロアセトン、ベンゾイルトリフルオロアセトン、メチルベンゾイルトリフルオロアセトン等が例示されている。

しかしながら、これらの公報に開示の蛍光色素は耐熱性が要求される組成物に配合されるものではない。

【0003】

最近、識別情報を付与するために蛍光体をプラスチックに配合することが検討されている。

しかしながら、プラスチックは一般に高温で溶融させて成型される。従って、そのような熱履歴を経た後においても十分な発光強度が維持されなければ、識別情報付与という目的を達成することができない。現在、かかる優れた耐熱性を有する蛍光体はほとんど見当らない。

【特許文献1】特開2002-188026号公報

【特許文献2】特開2002-201386号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

本発明の目的は、耐熱性に優れ、高い発光強度を有する蛍光体を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0005】

本発明者らは、かかる事情に鑑み、従来プラスチックに配合されていた添加剤を希土類イオンに配位させたところ、従来にない高い耐熱性が示されることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0006】

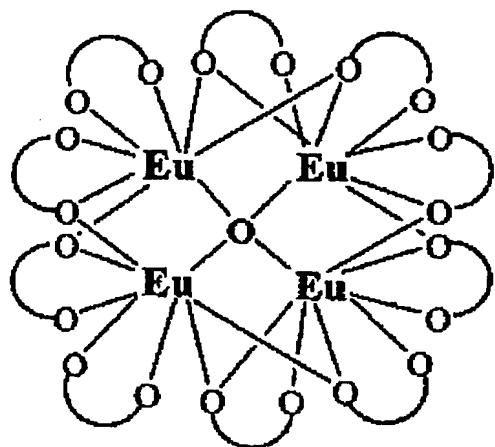
すなわち、本発明は、以下の：

(1) 振動エネルギー失活抑制機能および／または光増感機能を有する分子の1種以上を希土類イオンに配位させてなる希土類錯体を含む蛍光体、

(2) 構造式：

【0007】

【化1】



【0008】

[式中、

【0009】

【化2】

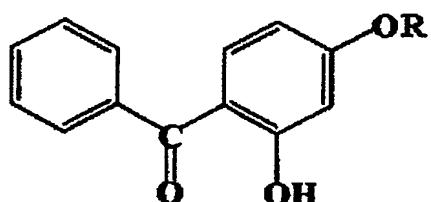


【0010】

は式：

【0011】

【化3】



【0012】

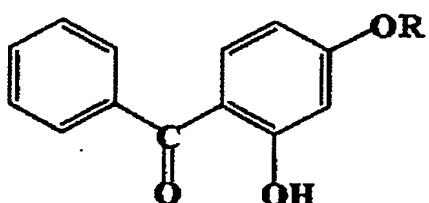
(式中、Rは炭素数8～12のアルキル基を表わす)
で表わされる配位子である]

で表わされるEu錯体、

(3) 式：

【0013】

【化4】



【0014】

[式中、Rは炭素数8～12のアルキル基を表わす]

で表わされる配位子(L)を有する分子式Eu₄(L)₁₀Oで示されるEu錯体、

(4) Rがオクチルであって、以下の性質を有する前記(3)記載の錯体；

元素分析 $C_{210}H_{250}O_{31}Eu_4$ として 理論値 C, 65.04 ; H, 6.50 ; Eu, 15.67 実測値 C, 64.90 ; H, 6.39 ; Eu, 15.41

IR (KBr, cm^{-1}) : (ν C-H) 2922, (ν C-C) 1596, (ν Ph-O) 1243

$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$: δ 7.6-7.2(3H, m), δ 6.5-6.4(5H, d), δ 4.0(2H, t), δ 1.8(2H, m), δ 0.9(2H, t)

FAB MS : m/z 3552.1 [$\text{Eu}_4(L^-)_{10}O^{2-}$]⁺

(5) Rがドデシルであって、以下の性質を有する前記（3）記載のEu錯体；

元素分析 $C_{214}H_{258}O_{31}Eu_4$ として 理論値 C, 67.49% ; H, 7.25% ; Eu, 13.65% 実測値 C, 67.50% ; H, 7.45% ; Eu, 13.49%

IR (KBr, cm^{-1}) : (ν C-H) 2924, (ν C-C) 1608, (ν Ph-O) 1247

$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$: δ 7.6-7.3(3H, m), δ 6.5-6.4(5H, d), δ 4.0(2H, t), δ 1.8(2H, m), δ 0.9(2H, t)

FAB MS : m/z 4055.9 [$\text{Eu}_4(L^-)_{10}O^{2-}$]⁺

(6) 希土類錯体が請求項 2～5 いずれか 1 記載のEu錯体である310℃まで発光強度が安定化された前記（1）記載の蛍光体；
を提供する。

【発明の効果】

【0015】

本発明により、耐熱性に優れ、高い発光強度を有する蛍光体が提供される。

【発明を実施するための最良の形態】

【0016】

本発明の蛍光体は、希土類イオンに、振動エネルギー失活抑制機能および／または光増感機能を有する分子の1種以上を配位させた希土類錯体を含む。

用いられる希土類イオンとしては、特に限定されるものではなく、例えば、ユーロピウムイオン Eu^{3+} 、テルビウムイオン Tb^{3+} 、およびセリウムイオン Ce^{3+} などが挙げられる。

【0017】

希土類イオンに配位させるべき分子は振動エネルギー失活抑制機能および／または光増感機能を有するものである。そのような分子は1種または2種以上であってよい。

本発明において、「振動エネルギー失活抑制機能」とは、蛍光体の励起状態が周りに存在する媒体（分子、溶媒、プラスチック）の振動構造へエネルギー移動して、発光エネルギーが熱エネルギーに変換されるのを抑制する機能をいう。

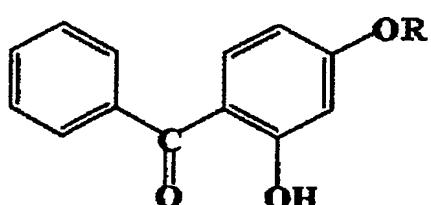
【0018】

また、本発明において、「光増感機能」とは、照射されたエネルギーを効率よく希土類イオンに移動させる機能をいう。

このような機能を有する配位子としては、式：

【0019】

【化5】



【0020】

[式中、Rは炭素数8～12のアルキル鎖を表わす]

で示される配位子が挙げられる。具体的には、Rがオルチルである2-ヒドロキシ-4-オクチロキシベンゾフェノン、およびRがドデシルである4-ドデシロキシ-2-ヒドロキシベンゾフェノンが例示される。

【0021】

これらの配位子は、長鎖アルキルを含んでおり、これが存在することによって、希土類錯体周辺は疎水的な環境となる。従って、励起エネルギーを失活させ、発光の効率を低下させる水分子（極性分子）が錯体の一部となることを防ぐと考えられ、振動エネルギー失活抑制機能を有することとなる。

【0022】

また、後記するごとく、この配位子が配位したEu錯体は、発光を示す615nmでの励起スペクトルは、該錯体の吸収スペクトルによく対応する。従って、本発明の錯体では、配位子が光エネルギーを吸収し、配位子から希土類イオンへのエネルギー移動が生じて発光すると考えられ、かくして、本配位子は光増感機能を有することとなる。

【0023】

このような配位子（L）が配位した錯体としては、例えば、Euに配位した $\text{Eu}_4(\text{L}^-)_{10}\text{O}^{2-}$ が挙げられ、これは前記したごとき構造式を有すると推定される。配位に際しては、カルボニル酸素とヒドロキシ（フェノキシ）酸素がEuに配位し、ヒドロキシの水素原子がはずれて、配位子部分は共鳴構造をとる。

【0024】

かかる本発明の錯体は優れた耐熱性を有する。すなわち、前記構造式のEu錯体は、DSC測定によると、約310℃までの安定性が示される（分解温度；約310℃）。また、前記Eu錯体は、配位子におけるアルキル鎖が長いため、水や酸に対して強く、また、耐候性に優れる。

【0025】

本発明の錯体は、例えばメタノール中、配位子となるべき化合物と希土類化合物、例えば希土類硝酸塩あるいは希土類酢酸塩とを、例えばトリエチルアミンまたは水酸化リチウムの存在下で攪拌混合することによって調製される。

【0026】

かくして得られる本発明の錯体は水には溶解しないが、構造の一部に長鎖アルキルが存在することにより、ヘキサンやクロロホルムのような非極性溶媒によく溶け、また、メタノールやアセトンなどの極性溶媒にも若干溶解する。このことより、プラスチックの原材料となるポリマーによく分散させて添加することができる期待される。

以下に実施例を挙げて本発明をさらに詳しく説明する。

【実施例1】

【0027】

メタノール（100ml）に、配位子2-ヒドロキシ-4-オクチロキシベンゾフェノン（ポリマー添加剤seesorb102）（0.6g, 1.84mmol）およびトリエチルアミンのメタノール溶液（3.48ml, 1.84mmol）を加え、数分攪拌し、 $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ 六水和物（0.328g, 0.735mmol）のメタノール溶液（10ml）を加え、室温で2時間攪拌した。吸引ろ過して黄色粉末結晶を得た。

得られた黄色粉末結晶につき、元素分析、IR、NMRおよびFAB-MASSにより分析を行った。結果を以下に示す。

【0028】

$[\text{Eu}_4(\text{L}^-)_{10}\text{O}^{2-}]$ （推定組成）

元素分析 $\text{C}_{210}\text{H}_{250}\text{O}_{31}\text{Eu}_4$ として 理論値 C, 65.04; H, 6.50; Eu, 15.67 実測値 C, 64.90; H, 6.39; Eu, 15.41

IR (KBr, cm^{-1}) : (ν CH) 2922, (ν C=C) 1596, (ν Ph-O) 1243

$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$: δ 7.6-7.2(3H, m), δ 6.5-6.4(5H, d), δ 4.0(2H, t), δ 1.8(2H, m), δ 0.9(2H, t)

FAB MS : m/z 3552.1 $[\text{Eu}_4(\text{L}^-)_{10}\text{O}^{2-}]^+$

【0029】

FAB MASS測定の結果から、Eu四核錯体に対応するフラグメントピークが検出されたことから、この錯体は複核構造をもつたEu錯体であると示唆された。また、元素分析の結果と合わせると、本錯体はオキソ架橋をもつことが推定された。また、IRスペクトルの結果か

ら、 3400cm^{-1} 付近に一般に見られる水分子由来のピークは検出されず、結晶水もしくは配位子が錯体に含まれていないと考えられる。これは、後に示すDSCの結果と矛盾しない。以上の結果から予測される構造が前記に示した構造式（Rはオクチル）である。

【実施例2】

【0030】

メタノール（100ml）に、配位子4-ドデシロキシ-2-ヒドロキシベンゾフェノン（ポリマー添加剤seesorb103）（0.6g, 1.57mmol）およびトリエチルアミンのメタノール溶液（2.97ml, 1.57mmol）を加え、数分攪拌し、 $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ 六水和物（0.280g, 0.627mmol）のメタノール溶液（10ml）を加え、室温で2時間攪拌した。吸引ろ過して黄色粉末結晶を得た。

得られた黄色粉末結晶につき、元素分析、IR、NMRおよびFAB-MASSにより分析を行った。結果を以下に示す。

【0031】

$[\text{Eu}_4(\text{L}^-)_{10}\text{O}^{2-}]$ （推定組成）

元素分析 $\text{C}_{214}\text{H}_{258}\text{O}_{31}\text{Eu}_4$ として 理論値 C, 67.49% ; H, 7.25% ; Eu, 13.65% 実測値 C, 67.50% ; H, 7.45% ; Eu, 13.49%

IR (KBr, cm^{-1}) : (ν C-H) 2924, (ν C-C) 1608, (ν Ph-O) 1247

$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$: δ 7.6-7.3(3H, m), δ 6.5-6.4(5H, d), δ 4.0(2H, t), δ 1.8(2H, m), δ 0.9(2H, t)

FAB MS: m/z 4055.9 $[\text{Eu}_4(\text{L}^-)_{10}\text{O}^{2-}]^+$

【0032】

実施例1で得られた錯体の蛍光スペクトルをヘキサン中で測定した。図1に蛍光スペクトル、および図2に励起スペクトルを示す。測定は、濃度： 1×10^{-4} M、スリット幅（5nm, 5nm）で行い、蛍光スペクトルでは励起波長は385nmとし、励起スペクトルでは検出波長を614nmとした。

【0033】

図1および図2より、ヘキサン中にて蛍光を示すことが確認された。蛍光スペクトル中、614nmにおけるピークは $\text{Eu}(\text{III})$ の $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ の遷移に基づくものである。励起スペクトルの結果から、吸収スペクトルの結果と対応させると、配位子に基づくピークと考えられ、この錯体は光増感により発光するものと考えられる。また、385nm付近に見られるピークは錯体形成の結果見られる配位子の $\pi - \pi^*$ 遷移に由来するもので、ここで励起させた方がよく発光することが分かった。

【0034】

次に、実施例1で得られた錯体の熱安定性を調べるために、アルミパンを用いて昇温速度10℃/分にて室温から500℃まで昇温することによってDSCの測定を行った。結果を図3に示す。また、配位子のみの測定データも比較として示した。

【0035】

配位子のみでは、50℃付近に融点に由来するピークが見られるが、錯体では検出されないことが確認できた。測定結果（ピークの立ち上がり温度）から、本錯体の分解温度は310℃であることが判明した。

また、実施例1で得られた錯体を、空气中において、250℃で約10分間加熱し、放冷後、UVランプ（365nm）をあてたところ、目視により発光が認められた。

【0036】

次に、実施例2で得られた錯体の蛍光スペクトルをヘキサン中で測定した。図4に蛍光スペクトル、および図5に励起スペクトルを示す。測定は、濃度： 1×10^{-4} M、スリット幅（5nm, 5nm）で行い、蛍光スペクトルでは励起波長は385nmとし、励起スペクトルでは検出波長を614nmとした。

また、実施例1と同様にDSCの測定を行ったところ、錯体の分解温度は320℃であることが判明した。

【産業上の利用可能性】

【0037】

本発明の蛍光体は、耐熱性が要求される用途、例えば、高温で成型されるべきプラスチックに配合し、プラスチックに識別機能を与えることができる。

【図面の簡単な説明】

【0038】

【図1】図1は、実施例1で得られた錯体の蛍光スペクトル図である。

【図2】図2は、実施例1で得られた錯体の励起スペクトル図である。

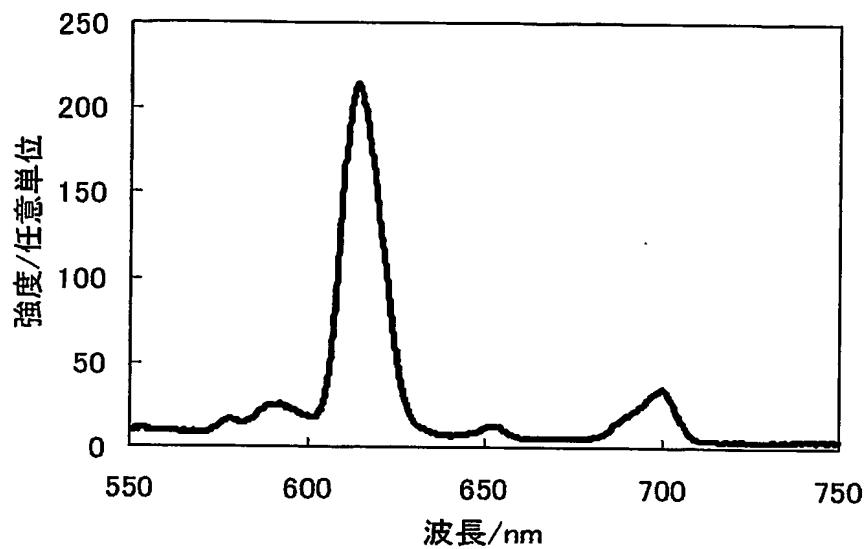
【図3】図3は、実施例1で得られた錯体のDSC測定結果を示すグラフである。

【図4】図4は、実施例2で得られた錯体の蛍光スペクトル図である。

【図5】図5は、実施例2で得られた錯体の励起スペクトル図である。

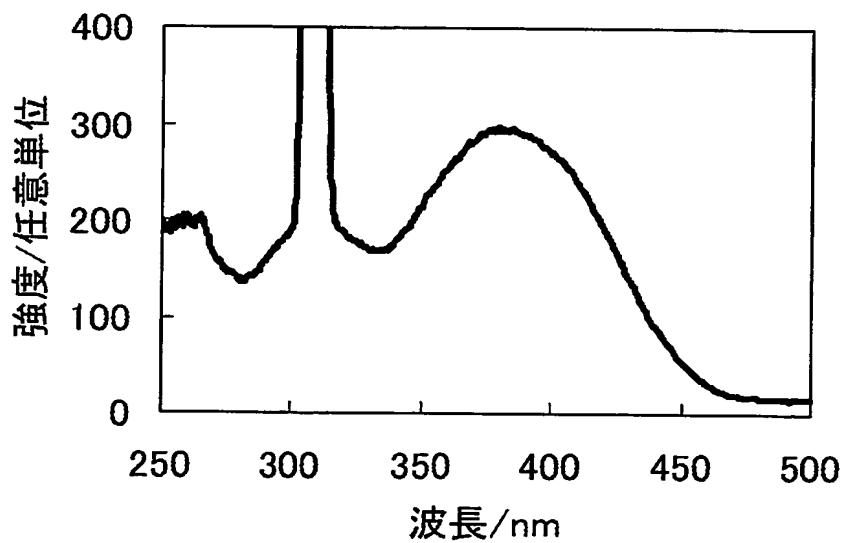
【書類名】 図面
【図1】

蛍光スペクトル

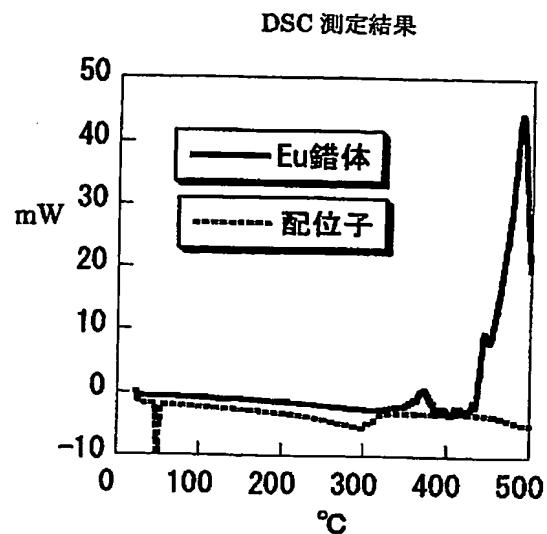


【図2】

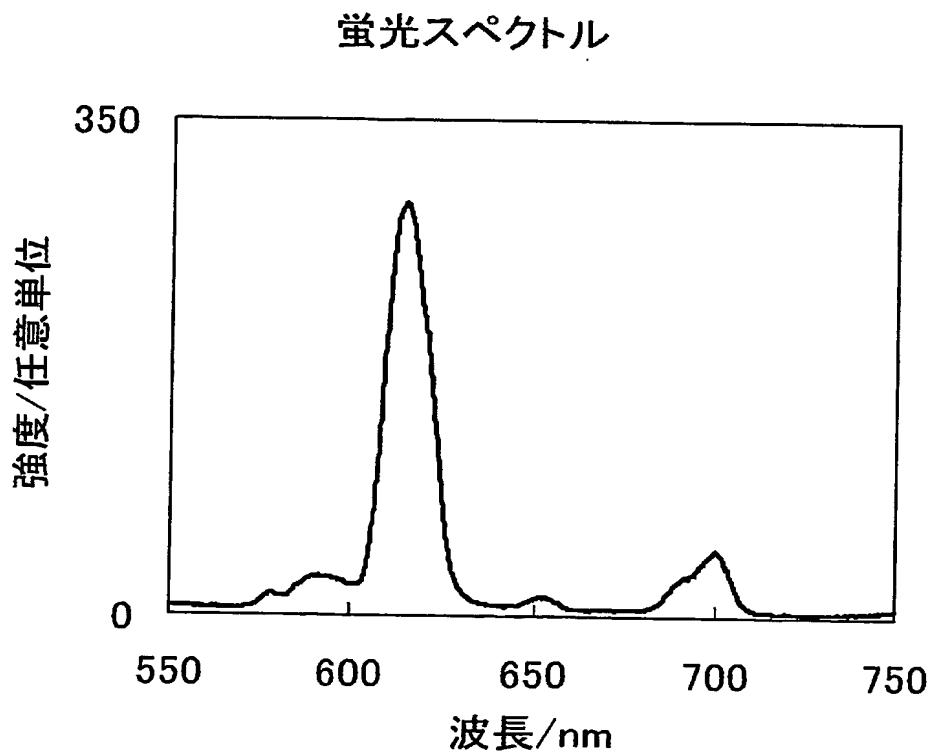
励起スペクトル



【図3】

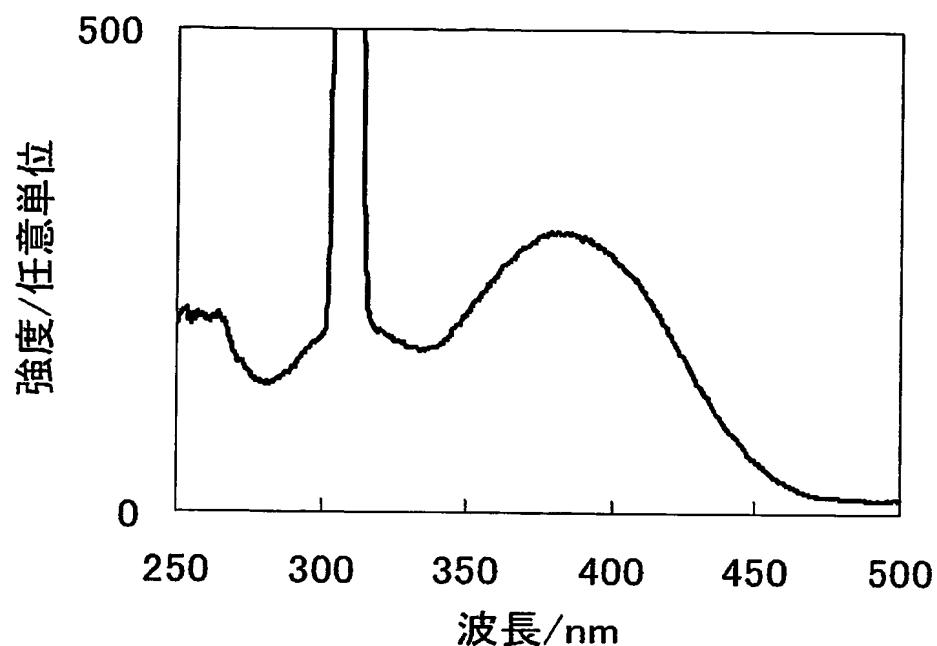


【図4】



【図5】

励起スペクトル



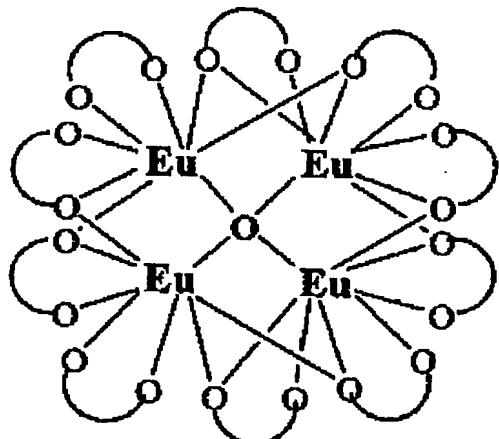
【書類名】要約書

【要約】

【課題】 耐熱性に優れ、かつ高発光強度を有する蛍光体を提供する。

【解決手段】 振動エネルギー失活抑制機能および／または光増感機能を有する分子の1種以上を希土類イオンに配位させてなる希土類錯体を含む蛍光体。希土類錯体の例としては、構造式：

【化1】



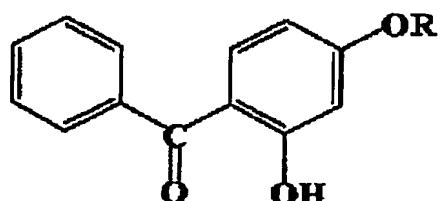
【式中、

【化2】



は式：

【化3】



(式中、Rは炭素数8～12のアルキル基を表わす)
で表わされる配位子である]

で表わされるEu錯体が挙げられる。

【選択図】 なし

特願 2003-348491

出願人履歴情報

識別番号 [801000061]

1. 変更年月日 2001年 9月13日

[変更理由] 新規登録

住所 大阪府大阪市中央区本町橋2番5号 マイドームおおさか内
氏名 財団法人大阪産業振興機構